

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of:

Gisbert Wolfgang KÄFER

Application No.: **10/660522**

Filing Date: 12 September 2003

Title: METHOD FOR OPERATING A FLUE  
GAS PURIFICATION PLANT AND  
APPARATUS FOR CARRYING OUT  
THE METHOD

Art Unit: [to be assigned]

Examiner: [to be assigned]

Atty. Docket: 003-082

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Commissioner For Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Priority under 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed to the following priority document(s),  
filed in a foreign country within one (1) year prior to the filing of the above-referenced United  
States utility patent application:

Country	Priority Document Appl. No.	Filing Date
DE	102 42 775.5	14 September 2002

A certified copy of each listed priority document is submitted herewith. Prompt  
acknowledgment of this claim and submission is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Date: 5 Nov. 2003

Adam J. Cermak  
Reg. No. 40,391

**U.S. P.T.O. Customer Number 36844**  
Law Office of Adam J. Cermak  
P.O. Box 7518  
Alexandria, VA 22307

10/660,522



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 42 775.5

**Anmeldetag:** 14. September 2002

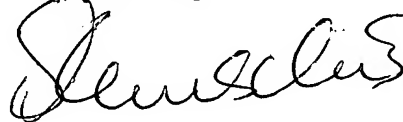
**Anmelder/Inhaber:** ALSTOM (Switzerland) Ltd., Baden/CH

**Bezeichnung:** Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage  
sowie Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

**IPC:** B 01 D 53/86

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. September 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag



5

10

## BESCHREIBUNG

15        Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage sowie Vorrichtung zur  
Durchführung des Verfahrens

## TECHNISCHES GEBIET

20

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Abgasreinigungstechnik. Sie betrifft ein Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

25

## STAND DER TECHNIK

30        Unter dem Markennamen SCONOx ist ein relativ neuer Prozess zur Reduktion von NOx-Emissionen in Verbrennungsabgasen von Gasturbinen, Dieselmotoren und dgl. bekannt. Auf einem SCONOx-Absorber wird NOx als Kaliumnitrit und Kaliumnitrat abgelagert (siehe dazu die US-A-5,953,911 und den Artikel von L. Czar-

necki et al., SCONOx – Ammonia Free NOx Removal Technology For Gas Turbines, Proc. of 2000 Int. Joint Power Generation Conf., Miami Beach, Florida, July 23-26, 2000).

5 Da der SCONOx-Absorber leicht durch SO<sub>2</sub> im Abgas deaktiviert werden kann, ist ihm ein anderer Absorber, ein sogenannter SCOSOx-Absorber vorgeschaltet, der SO<sub>2</sub> aus dem Abgas absorbiert und so den SCONOx-Absorber schützt. Die in beiden Absorbern auftretenden chemischen Reaktionen sind in dem o.g. Artikel von L. Czarnecki eingehend beschrieben.

10

Sobald die Ablagerungsfähigkeit zumindest eines der Absorbertypen erschöpft ist (typischerweise nach etwa 20 Minuten), müssen die Absorber regeneriert werden. Dies wird dadurch erreicht, dass die Gesamtheit der Absorber in einzelne Kammern unterteilt ist, die einzeln durch umschaltbare Klappen vom Abgasstrom abgetrennt werden können. Zur Regeneration werden jeweils ausgewählte Kammern von Abgasstrom abgetrennt, während die anderen Kammern im Abgasstrom verbleiben. Durch die abgetrennten Kammern wird dann ein Regenerationsgas, das aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, z. B. Erdgas, und einem sauerstofffreien Trägergas (üblicherweise Dampf) besteht, geschickt, um sowohl die NOx-Absorber als auch die SO<sub>2</sub>-Absorber der jeweiligen Kammer zu regenerieren. Da sich jedoch die beiden unterschiedlichen Absorbertypen während der Regeneration unterschiedlich verhalten, werden sie separat regeneriert. Ermöglicht wird dies durch eine Anordnung von Zu- und Ableitungen und Ventilen für die Regeneration wie sie beispielhaft in der Fig. 1 wiedergegeben ist.

25

Die Fig. 1 zeigt eine Absorberkammer 11 einer Abgasreinigungsanlage 10, durch die zur Reinigung Abgas aus einem Verbrennungsprozess geschickt wird. Von links strömt das ungereinigte Abgas 25 in die Kammer 11 ein. Nach rechts tritt das gereinigte Abgas 26 aus der Kammer 11 wieder aus. Die Kammer 11 kann durch zwei Klappen 12 und 13, die am Eingang und Ausgang angeordnet sind, zu Regenerationszwecken vom Abgasstrom getrennt werden. In der Figur sind die Klappen 12, 13 gerade geschlossen.

In der Kammer 11 sind in Strömungsrichtung im Abstand hintereinander ein erster Absorber 14 (SCOSOx) zur Absorption von  $\text{SO}_2$  und ein zweiter Absorber 15 (SCONOx) zur Absorption von  $\text{NO}_x$  angeordnet. In den Zwischenraum zwischen erstem und zweitem Absorber 14 bzw. 15 mündet eine Zuleitung 26 für das Regenerationsgas mit einem ersten Ventil 17 (Einlassventil). In Strömungsrichtung vor dem ersten Absorber 14 und hinter dem zweiten Absorber 15 ist jeweils eine Ableitung 21 bzw. 24 angeschlossen, in die ein zweites und drittes Ventil 16 bzw. 19 (Auslassventil) eingefügt ist. Innerhalb einer Regenerationsphase wird das erste Ventil (Einlassventil) 17 geöffnet, so dass Regenerationsgas einströmen kann. Die beiden anderen Ventile (Auslassventile) 16 und 19 werden nacheinander geöffnet, so dass die zugehörigen Absorber 14 bzw. 15 nacheinander regeneriert werden. Üblicherweise wird zuerst der  $\text{SO}_2$ -Absorber 14 regeneriert (Ventil 16 offen; Ventil 19 geschlossen). Das Regenerationsgas in der Zuleitung 27 wird mittels eines Reformers 20 aus Dampf 23 und über ein Ventil 18 zugegebenem Methan-haltigem Erdgas erzeugt.

In der Abgasreinigungsanlage 10 sind typischerweise etwa zehn Kammern 11 der in der Fig. 1 dargestellten Art parallel geschaltet, von denen sich zwei zu jedem Zeitpunkt in der Regenerationsphase befinden. Mit einer Regenerationszeit von 5 Minuten pro Einzelregeneration werden insgesamt 25 Minuten benötigt, um jede der Kammern 11 einmal zu regenerieren (=25 Minuten Zykluszeit).

Es ist eine bekannte Eigenheit des SCOSOx-Katalysators, dass seine Regeneration ziemlich langsam vonstatten geht. Die SCOSOx-Regeneration kann deshalb nie mit in einem akzeptablen Zeitaufwand abgeschlossen werden, sondern muss zu einem Zeitpunkt unterbrochen werden. Es ist daher stets einiges gasförmiges  $\text{SO}_2$  in dem SCOSOx-Abschnitt übrig, wenn die Regeneration beendet wird. Es besteht die Gefahr, dass dieses  $\text{SO}_2$  entweder zum SCONOx-Absorber diffundiert, wenn der SCOSOx-Absorber zuerst regeneriert worden ist, oder durch das strömende Abgas zum SCONOx-Absorber gespült wird, wenn der SCONOx-Absorber zuerst regeneriert worden ist. Das  $\text{SO}_2$ , das durch einen dieser beiden Mechanis-

men in den SCONOx-Katalysator eintritt, kann dann einen massgeblichen Beitrag zur Deaktivierung des SCONOx-Katalysators leisten.

## 5 DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Betrieb einer SCO-SOx/SCONOx-Abgasreinigungsanlage anzugeben, welches die Deaktivierung des SCONOx-Katalysators durch Rest-SO<sub>2</sub> aus dem SCOSOx-Absorber sicher vermeidet, sowie eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens anzugeben.

Die Aufgabe wird durch die Gesamtheit der Merkmale der Ansprüche 1 und 4 gelöst. Der Kern der Erfindung besteht darin, während der Regenerationsphase das Regenerationsgas so durch die Absorberkammer und die unterschiedlichen Absorber strömen zu lassen, dass im SCOSOx-Absorber vorhandenes Rest-SO<sub>2</sub> aus dem Absorber gespült wird, ohne im SCONOx-Absorber deaktivierend wirken zu können. Dies geschieht dadurch, dass die beiden Absorber während der Regeneration vom Regenerationsgas entgegen der Abgas-Strömungsrichtung durchströmt werden.

Insbesondere wird das Regenerationsgas in Abgas-Strömungsrichtung jeweils hinter den Absorbern zugeführt und vor dem zweiten Absorber abgeführt.

Bevorzugt werden während der Regenerationsphase zunächst der zweite Absorber und anschliessend der erste Absorber regeneriert.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der erfindungsgemässen Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass zur Erzeugung des Regenerationsgases ein Reformer vorgesehen ist, welchem Erdgas und Dampf zugeführt werden, und dass die Zuleitungen an den Ausgang des Reformers angeschlossen sind.

## KURZE ERLÄUTERUNG DER FIGUREN

Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit der Zeichnung näher erläutert werden. Es zeigen

5

Fig. 1 den beispielhaften Aufbau einer einzelnen Kammer mit SCONOx- und SCOSOx-Absorbern und Regenerationseinrichtungen aus einer Abgasreinigungsanlage, wie sie im Stand der Technik eingesetzt wird; und

10

Fig. 2 in einer zu Fig. 1 vergleichbaren Darstellung eine im Sinne der Erfindung modifizierte Abgasreinigungsanlage.

## 15 WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

Gemäss der Erfindung wird für die Regeneration eine Ventilanordnung mit zwei Einlassventilen und nur einem Auslassventil vorgeschlagen, um das SO<sub>2</sub> während der Regenerationsphase am Eintritt in den SCONOx-Katalysator zu hindern. Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel für eine geeignete Anordnung von Einlass- und Auslassventilen in einer Abgasreinigungsanlage ist in Fig. 2 wiedergegeben. Die Änderung gegenüber der in Fig. 1 dargestellten Konfiguration besteht darin, dass das Auslassventil 19 mit der daran angeschlossenen Ableitung 24 durch ein Einlassventil 29 ersetzt worden ist, welches über eine Zuleitung 28 an die Zuleitung 27 zwischen dem anderen Einlassventil 17 und dem Reformier 25

In der in Fig. 2 gezeigten Anordnung fliesst das Regenerationsgas stets vom SCONOx-Absorber 15 zum SCOSOx-Absorber 14. Hierdurch kann vermieden werden, dass SO<sub>2</sub> vom Absorber 14 zum Absorber 15 diffundiert. Das Regenerationsgas enthält Wasserstoff und/oder wasserstoffhaltige Verbindungen, z. B. Kohlenwasserstoffe, wie Erdgas oder Propan. Da höhere Kohlenwasserstoffe leichter in Methan (Hauptbestandteil von Erdgas) umgesetzt werden können, kann

dies bei örtlicher Verfügbarkeit eine Alternative zu Erdgas darstellen. Denkbar ist es, höhere Kohlenwasserstoffe direkt für die Regeneration zu verwenden, d.h. ohne vorherige Umwandlung in Wasserstoff.

- 5 Vorzugsweise wird der SCOSOx-Absorber 14 zuerst regeneriert. Zu diesem Zweck werden das Einlassventil 17 und das Auslassventil 16 geöffnet; das Einlassventil 29 bleibt geschlossen. Ist die Regeneration des SCOSOx-Absorbers 14 beendet, wird der SCONOx-Absorber 15 regeneriert, indem bei geöffnetem Auslassventil 16, das Einlassventil 17 geschlossen und dafür das Einlassventil 29  
10 geöffnet wird. Das zur Regeneration des SCONOx-Absorbers 15 benutzte Regenerationsgas spült dann das im SCOSOx-Abschnitt verbliebene SO<sub>2</sub> durch die Ableitung 21 aus der Absorberkammer 11 heraus. Dadurch wird vermieden, dass in dem Abschnitt verbleibendes Rest- SO<sub>2</sub> durch das Abgas in den SCONOx-Absorber 15 gespült wird, wenn nach Beendigung der Regenerationsphase die  
15 Klappen 12, 13 wieder geöffnet werden.

- Der Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens hängt massgeblich von den tatsächlichen Strömungsverhältnissen in der Absorberkammer 11 und der Qualität der Klappendichtungen ab. Es kann jedoch abgeschätzt werden, dass sich durch  
20 die vorgeschlagene Lösung eine Verringerung der Deaktivierungsrate des SCO-NOx-Katalysators durch Rest-SO<sub>2</sub> um etwa 50% erreichen lässt.



## BEZUGSZEICHENLISTE

	10	Abgasreinigungsanlage
5	11	Absorberkammer
	12,13	Klappe
	14	Absorber (SCOSOx)
	15	Absorber (SCONOX)
	16,...,19	Ventil
10	20	Reformer
	21,24	Ableitung (Regeneration)
	22	Erdgas (NG)
	23	Dampf
	25	Abgas (ungereinigt)
15	26	Abgas (gereinigt)
	27,28	Zuleitung (Regeneration)
	29	Ventil

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage (10) mit wenigstens  
5 einer Absorberkammer (11), in welcher in einem ersten Absorber (15) nach dem  
SCONox-Prinzip CO und NO gleichzeitig mittels eines Katalysators oxidiert wer-  
den und das entstehende NO<sub>2</sub> auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, in  
welcher weiterhin in einem dem ersten Absorber (15) vorgeschalteten zweiten Ab-  
sorber (14) nach dem SCOSOx-Prinzip SO<sub>2</sub> mittels eines Katalysators oxidiert und  
10 das entstehende SO<sub>3</sub> auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, bei welchem  
Verfahren in regelmässig wiederkehrenden Regenerationszyklen die Absorber-  
kammer (11) vom Abgasstrom abgetrennt und mittels eines Wasserstoff und/oder  
wasserstoffhaltige Verbindungen enthaltenden Regenerationsgases regeneriert  
wird, wobei die beiden Absorber (14, 15) der Absorberkammer (11) nacheinander  
15 regeneriert werden, dadurch gekennzeichnet, dass die beiden Absorber (14, 15)  
während der Regeneration vom Regenerationsgas entgegen der Abgas-  
Strömungsrichtung durchströmt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das  
20 Regenerationsgas in Abgas-Strömungsrichtung jeweils hinter den Absorbern (14,  
15) zugeführt und vor dem zweiten Absorber (14) abgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass während der Regenerationsphase zunächst der zweite Absorber (14) und  
25 anschliessend der erste Absorber (15) regeneriert werden.

4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, umfas-  
send wenigstens eine im Abgasstrom liegende und vom Abgasstrom, vorzugs-  
weise durch Klappen (12, 13), zeitweise abtrennbar Absorberkammer (11), in wel-  
cher in Abgas-Strömungsrichtung hintereinander die beiden Absorber (14, 15) an-  
30 geordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass in Abgas-Strömungsrichtung jeweils  
hinter jedem der beiden Absorber (14, 15) eine mit einem Einlassventil (17, 19)

ausgerüstete Zuleitung (27, 28) für das Regenerationsgas in die Absorberkammer (11) mündet, und dass in Abgas-Strömungsrichtung vor dem zweiten Absorber (14) eine mit einem Auslassventil (16) ausgerüstete Ableitung (21) für das verbrauchte Regenerationsgas von der Absorberkammer (11) abgeht.

5

5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung des Regenerationsgases ein Reformer (20) vorgesehen ist, welchem Erdgas (22) oder andere Kohlenwasserstoffe und Dampf (23) zugeführt werden, und dass die Zuleitungen (27, 28) an den Ausgang des Reformers (20) angeschlossen sind.

10

## ZUSAMMENFASSUNG

In einem Verfahren zum Betrieb einer Abgasreinigungsanlage (10) mit wenigstens einer Absorberkammer (11), in welcher in einem ersten Absorber (15) nach dem SCONOx-Prinzip CO und NO gleichzeitig mittels eines Katalysators oxidiert werden und das entstehende NO<sub>2</sub> auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, und in welcher weiterhin in einem dem ersten Absorber (15) vorgeschalteten zweiten Absorber (14) nach dem SCOSOx-Prinzip SO<sub>2</sub> mittels eines Katalysators oxidiert und das entstehende SO<sub>3</sub> auf der Katalysatoroberfläche absorbiert wird, wird in regelmässig wiederkehrenden Regenerationszyklen die Absorberkammer (11) vom Abgasstrom abgetrennt und mittels eines Wasserstoff enthaltenden Regenerationsgases regeneriert, wobei die beiden Absorber (14, 15) der Absorberkammer (11) nacheinander regeneriert werden.

Bei einem solchen Verfahren wird die Gefahr einer Deaktivierung des SCONOx-Absorbers (15) durch Rest-SO<sub>3</sub> aus dem SCOSOx-Absorber (14) dadurch verringert, dass die beiden Absorber (14, 15) während der Regeneration vom Regenerationsgas entgegen der Abgas-Strömungsrichtung durchströmt werden.

(Fig. 2)

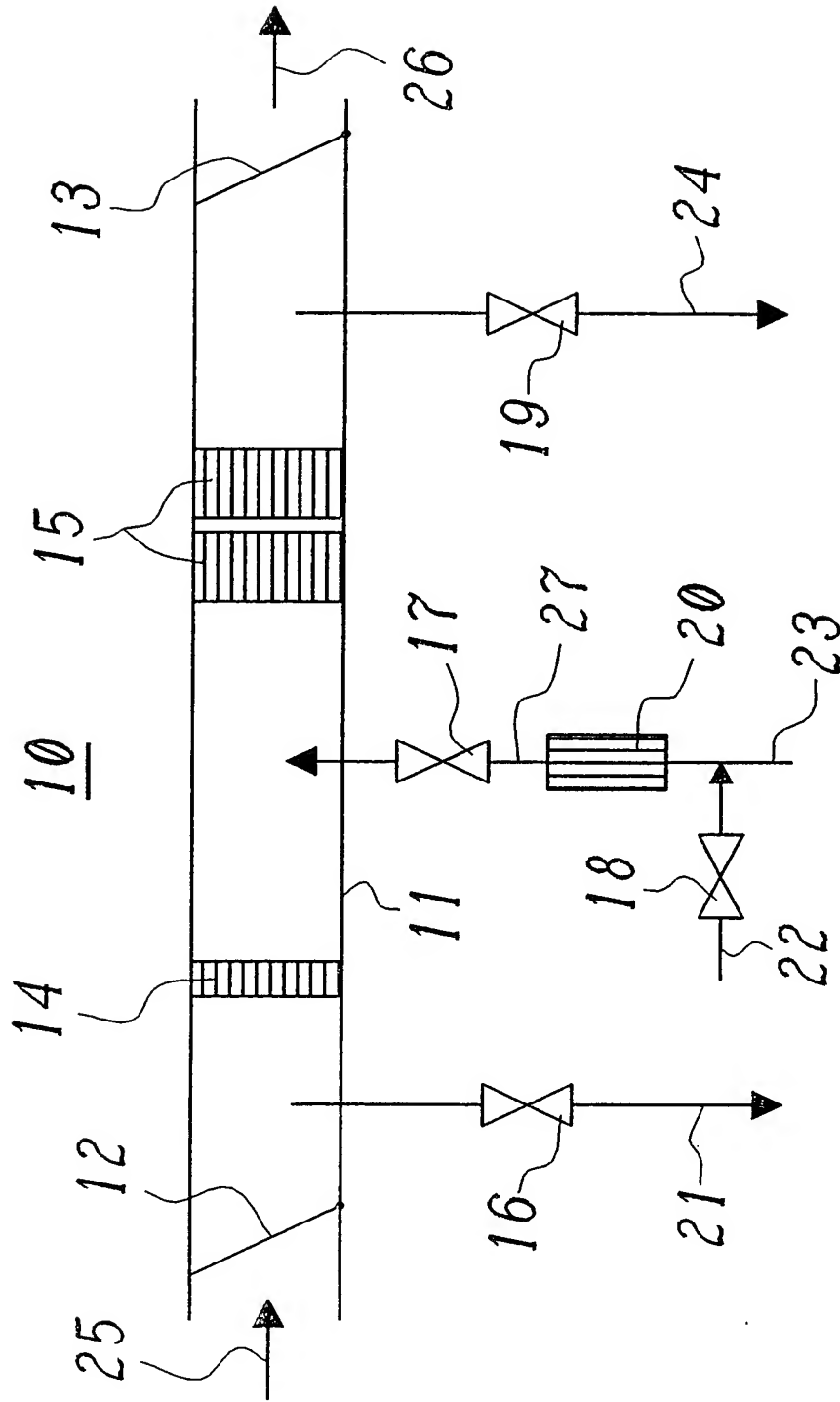


Fig. 1

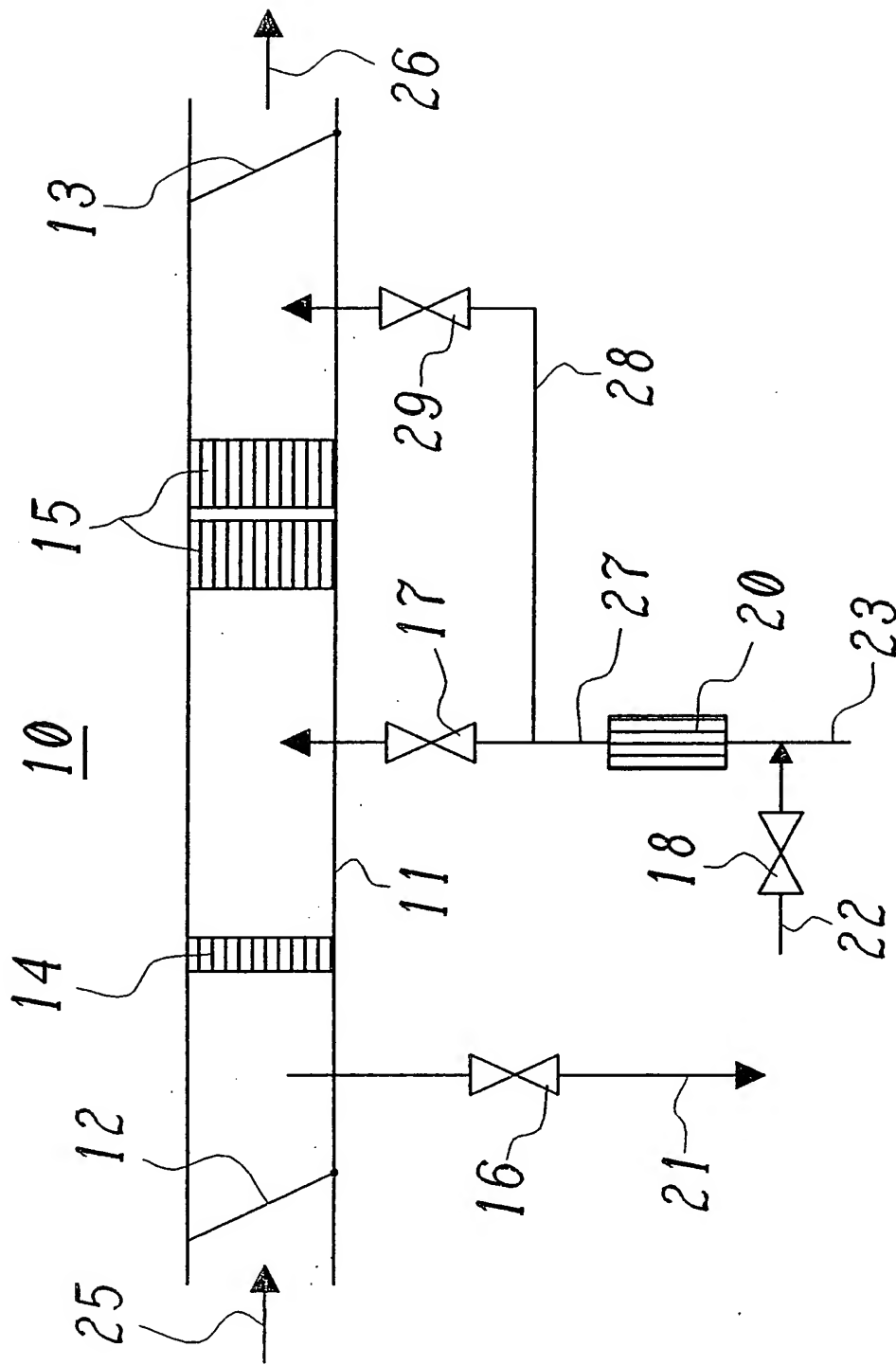


Fig. 2